

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-234004

(43)Date of publication of application : 29.08.2000

(51)Int.Cl.

C08F255/00  
B32B 27/32  
C08L 51/06  
// (C08F255/00  
C08F220:00 )

(21)Application number : 11-036852

(71)Applicant : NOF CORP

(22)Date of filing : 16.02.1999

(72)Inventor : YAMADA TSUNEHISA  
TAKASHIMIZU ATSUSHI  
SUGIURA MOTOYUKI

## (54) THERMOPLASTIC RESIN AND ITS MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide thermoplastic resins having good adhesion to metals or polar resins and blending properties while retaining mechanical properties as olefin polymers.  
SOLUTION: A thermoplastic resin of the multi-layer construction type is a graft copolymer composed of 30-99 wt.% olefin polymer segment having a number average molecular weight of 5,000-1,000,000 synthesized by a metallocene catalyst and 1-70 wt.% vinyl (co)polymer segment having a number average molecular weight of 400-1,000,000 formed from one or more vinyl monomers containing a polar vinyl monomer in which one of the segments has been dispersed in the other segment in the form of particles having a particle diameter of 0.001-10  $\mu\text{m}$ . Molded products are obtained by subjecting the thermoplastic resin to fabrication.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-234004

(P 2000-234004A)

(43) 公開日 平成12年8月29日 (2000.8.29)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テ-マ-ド (参考)

C 0 8 F 255/00

C 0 8 F 255/00

4F100

B 3 2 B 27/32

B 3 2 B 27/32

Z 4J002

C 0 8 L 51/06

C 0 8 L 51/06

4J026

//( C 0 8 F 255/00

220:00 )

審査請求 未請求 請求項の数 4

O L

(全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平11-36852

(22) 出願日

平成11年2月16日 (1999.2.16)

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72) 発明者 山田 倫久

愛知県東海市加木屋町東大堀18番地2

(72) 発明者 高清水 敦

愛知県知多郡武豊町字西門8番地

(72) 発明者 杉浦 基之

愛知県安城市箕輪町正福田102番地

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂及びその成形体

(57) 【要約】

【課題】 オレフィン系重合体としての機械的物性を維持しつつ、金属又は極性樹脂との良好な接着性、フレンド性を有する熱可塑性樹脂及びその成形体を提供する。

【解決手段】 メタロセン系触媒によって合成された数平均分子量が5,000~1000,000であるオレフィン系重合体セグメント30~99重量%と、極性ビニル系単量体を含む1種以上のビニル系単量体から形成された数平均分子量が400~1000,000であるビニル系(共)重合体セグメント1~70重量%とからなるグラフト共重合体であって、一方のセグメントが他方のセグメントに粒径0.001~10 $\mu$ mで分散してなる多相構造型の熱可塑性樹脂、及びそれを成形加工してなる成形体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メタロセン系触媒によって合成された数平均分子量が 5,000~1000,000 であるオレフィン系重合体セグメント 30~99 重量%と、極性ビニル系単量体を含む 1 種以上のビニル系単量体から形成された数平均分子量が 400~1000,000 であるビニル系（共）重合体セグメント 1~70 重量%とからなるグラフト共重合体であって、一方のセグメントが他方のセグメントに粒径 0.001~10 μm で分散してなる多相構造型の熱可塑性樹脂。

【請求項 2】 メタロセン系触媒によって合成されたオレフィン系重合体からなる粒子の水性懸濁液に、極性ビニル系単量体を含む 1 種以上のビニル系単量体、過酸化物結合含有単量体及びラジカル重合開始剤を加え、ラジカル重合開始剤の分解が実質的に起こらない条件下で加熱し、該極性ビニル系単量体を含む 1 種以上のビニル系単量体、過酸化物結合含有単量体及びラジカル重合開始剤をオレフィン系重合体の粒子中に含浸させた後、この水性懸濁液をラジカル重合開始剤が分解し、かつ過酸化物結合含有単量体の過酸化物結合が実質的に分解しない温度に上昇させ、前記極性ビニル系単量体を含む 1 種以上のビニル系単量体と過酸化物結合含有単量体をオレフィン系重合体の粒子中で共重合させるグラフト化前駆体を得る第 1 の工程と、前記グラフト化前駆体を過酸化物結合含有単量体に由来する過酸化物結合が分解する温度で熔融下に混練してグラフト共重合体を得る第 2 の工程とにより得られる請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂。

【請求項 3】 請求項 1 または請求項 2 に記載の熱可塑性樹脂を成形加工してなる成形体。

【請求項 4】 成形体が極性材料との積層体である請求項 3 に記載の成形体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属、または極性樹脂、例えばポリアミド、ポリエステルやエチレン・酢酸ビニル共重合体のような極性ビニル系単量体とオレフィンとの共重合体等との接着性に優れた熱可塑性樹脂及びその成形体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 エチレンまたはプロピレン系重合体は機械的物性や成形加工性に優れているため、各種成形品、フィルム用途に広く用いられている。ところがこれらの重合体は他の樹脂、金属箔等との積層またはブレンド等の方法で用いる場合、これらの材料との親和性が低いために接着性、ブレンド性に問題があった。

【0003】 これらの問題を解決するために、例えばエチレン系共重合体に極性ポリマーをブレンドした物（特開昭 51-109943 号公報）やエチレン系またはプロピレン系重合体に極性モノマーをラジカル重合開始剤であるジクミルペルオキシドを用いてグラフト化した変

性物（特開平 9-3137 号公報）等が開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、極性ポリマーをブレンドした物は、エチレン系重合体と極性ポリマーとの親和性が低いために、機械的強度が低くなり、フィルム加工性が低下する。また、極性モノマーをラジカル重合開始剤でグラフト化した物は、極性モノマーのグラフト化率が低いと、極性材料との親和性が不十分である。また、未反応のモノマー等が残存しやすいと、成形性が悪い。

【0005】 本発明は上記問題点を解決するためになされたものであって、その目的はオレフィン系重合体としての機械的物性を維持しつつ、金属又は極性樹脂との良好な接着性、ブレンド性を有する熱可塑性樹脂及びその成形体を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記問題点を解決するために、第 1 の発明は、メタロセン系触媒によって合成された数平均分子量が 5,000~1000,000 であるオレフィン系重合体セグメント 30~99 重量%と、極性ビニル系単量体を含む 1 種以上のビニル系単量体から形成された数平均分子量が 400~1000,000 であるビニル系（共）重合体セグメント 1~70 重量%とからなるグラフト共重合体であって、一方のセグメントが他方のセグメントに粒径 0.001~10 μm で分散してなる多相構造型の熱可塑性樹脂である。

【0007】 第 2 の発明は、メタロセン系触媒によって合成されたオレフィン系重合体からなる粒子の水性懸濁液に、極性ビニル系単量体を含む 1 種以上のビニル系単量体、過酸化物結合含有単量体及びラジカル重合開始剤を加え、ラジカル重合開始剤の分解が実質的に起こらない条件下で加熱し、該極性ビニル系単量体を含む 1 種以上のビニル系単量体、過酸化物結合含有単量体及びラジカル重合開始剤をオレフィン系重合体の粒子中に含浸させた後、この水性懸濁液をラジカル重合開始剤が分解し、かつ過酸化物結合含有単量体の過酸化物結合が実質的に分解しない温度に上昇させ、前記極性ビニル系単量体を含む 1 種以上のビニル系単量体と過酸化物結合含有単量体をオレフィン系重合体の粒子中で共重合させるグラフト化前駆体を得る第 1 の工程と、前記グラフト化前駆体を過酸化物結合含有単量体に由来する過酸化物結合が分解する温度で熔融下に混練してグラフト共重合体を得る第 2 の工程とにより得られる第 1 の発明の熱可塑性樹脂である。

【0008】 第 3 の発明は、第 1 の発明または第 2 の発明の熱可塑性樹脂を成形加工してなる成形体である。第 4 の発明は、成形体が極性材料との積層体である第 3 の発明の成形体である。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明の熱可塑性樹脂は、特定構造を有する共重合体であって、かつ特定の物性を有する熱可塑性樹脂である。即ち、前記共重合体は、オレフィン系重合体セグメント（以下、Aセグメントと略記）と、極性ビニル系単量体を含む1種以上のビニル系単量体から形成されたビニル系（共）重合体セグメント（以下Bセグメントと略記）とからなるグラフト共重合体である。そしてそれは、一方のセグメントにより形成された連続相中に他方のセグメントが粒子径0.001~10  $\mu\text{m}$ で微細に分散してなる多相構造型の熱可塑性樹脂である。オレフィン系重合体とビニル系（共）重合体との単なる混合物では、粒子径が10  $\mu\text{m}$ を超え、かつ均一な分散相にならない。また、グラフト共重合体であってもBセグメントの数平均分子量が小さすぎると多相構造型にならない。

【0010】本発明で用いられるオレフィン系重合体はメタロセン系触媒を用いてオレフィンを出発原料として合成された重合体である。ここでメタロセン系触媒とは、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第IVB族の遷移金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物及び担体、必要に応じて有機アルミニウム化合物から形成されるオレフィン重合用触媒である。

【0011】メタロセン系触媒で合成されたオレフィン系重合体とは、具体的には、例えばエチレン系重合体またはプロピレン系重合体であるが、極性樹脂への接着性が優れる点でエチレン系重合体が好ましい。エチレン系重合体は、エチレンから誘導される構成単位が50~100重量%、好ましくは70~100重量%、より好ましくは80~100重量%であり、そして炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位が0~50重量%、好ましくは0~30重量%、より好ましくは0~20重量%である。

【0012】ここで炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。

【0013】また本発明で用いられるメタロセン系触媒で合成されたポリプロピレン系重合体とは、プロピレンから誘導される構成単位が50~100重量%、好ましくは70~100重量%、より好ましくは80~100重量%であり、そして炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位が0~50重量%、好ましくは0~30重量%、より好ましくは0~20重量%である。ここで炭素原子数が3~20の $\alpha$ -オレフィンとは、前記のエチレン系重合体の場合と同じである。

【0014】前記エチレン系またはプロピレン系重合体は、従来のチタン系触媒で重合されたものではなく、メタロセン系触媒で重合されたものであるため、融点が低

く、同一密度で比較すると、ヒートシール性に優れている特徴がある。

【0015】またBセグメントは、極性ビニル系単量体を含む1種以上のビニル系単量体から形成される重合体であることを必須要件とし、それは極性ビニル系単量体から選択される少なくとも1種の単量体から形成されるか、又は極性ビニル系単量体から選択される少なくとも1種の単量体とその他の単量体の混合単量体から形成される。前記極性ビニル系単量体とは、例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の極性官能基を有する（メタ）アクリル酸エステル、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ（2，2，1）-5-ヘプテン2，3-ジカルボン酸等の $\alpha$ ， $\beta$ -不飽和カルボン酸、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル等の不飽和グリシジル基含有単量体、（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸プロピルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸アミノプロピル等の（メタ）アクリル酸アミノアルキルエステル系誘導体、アリルアミン、メタクリルアミン、N，N-ジメチルアクリルアミド等のアリルアミン系誘導体等が挙げられる。

【0016】これらの中では水酸基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基のいずれかの官能基を1種以上有する極性ビニル系単量体、例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメタクリルアミン、N，N-ジメチルアクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸等が接着性の観点から好ましい。

【0017】また前記その他の単量体として具体的には、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルスチレン等の核置換スチレンや $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン等の $\alpha$ -置換スチレン等のビニル芳香族単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル等の（メタ）アクリル酸エステル単量体、（メタ）アクリル酸エチル等の（メタ）アクリル酸と炭素数1~20のアルキルエステル、（メタ）アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリアルール酢酸ビニル等のビニルエステル単量体を挙げるができる。

【0018】本発明のAセグメントの数平均分子量は、通常5,000~1000,000、好ましくは10,000~500,000の範囲である。数平均重合度が5,000未満または1000,000を超えると成形加工性が低下する傾向にある。

【0019】また、Bセグメントの数平均分子量は、通常400~1000,000、好ましくは1000~500,000の範囲である。数平均重合度が400未満であると、極性物質との相溶性が悪くなり、また数平均重合度が1000,000を超えると、熔融粘度が高

く、成形性が低下する傾向にある。

【0020】また、Aセグメントのグラフト共重合体中に占める割合は、通常30~99重量%、好ましくは40~95重量%である。またBセグメントのグラフト共重合体中に占める割合は、通常1~70重量%、好ましくは5~60重量%である。

【0021】Aセグメントのグラフト共重合体中に占める割合が30重量%未満ないしBセグメントの熱可塑性樹脂中に占める割合が70重量%以上であると、フィルムなどの成形加工性が低下する傾向がある。またAセグメントのグラフト共重合体中に占める割合が99重量%を越える場合ないしBセグメントの熱可塑性樹脂中に占める割合が1重量%未満であると、極性物質との相溶性が悪くなる傾向がある。

【0022】オレフィン系重合体セグメントとビニル系共重合体セグメントとが化学的に結合した構造のグラフト共重合体としては、具体的にはグラフト共重合体、ブロック・グラフト共重合体、そしてグラフト共重合体が2次元ないし3次的に結合した共重合体を例示するこ\*

\*とができる。なかでも製造の容易さからグラフト共重合体が特に好ましい。また、オレフィン系重合体やビニル系(共)重合体のようなホモポリマーは、熱可塑性樹脂中に本発明の特徴を逸脱しない範囲で含んでいてもよい。これは共重合体を製造する工程で生成したものや未反応原料が残存したものであるが、物性改良の目的で添加調整する場合も含まれる。オレフィン系重合体の熱可塑性樹脂中に占める割合は、通常99重量%以下であり、またビニル系(共)重合体の熱可塑性樹脂中に占める割合は、通常70重量%以下である。オレフィン系重合体が99重量%を越えると極性樹脂等に対する接着性が低下し、またビニル系(共)重合体が70重量%を越えると成形加工性が低下する傾向にある。

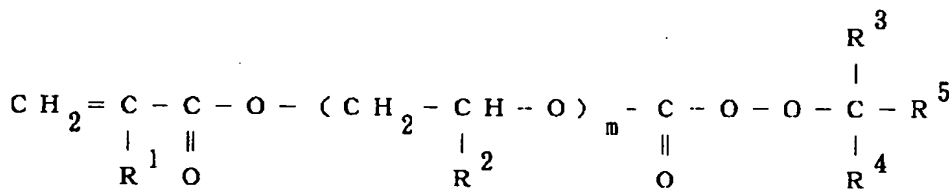
【0023】本発明の熱可塑性樹脂を製造する方法は、一般に知られている連鎖移動法、電離性放射線照射法等いずれの方法でもよいが、最も好ましいのは、下記に示すグラフト化前駆体(以下、前駆体と略記する)を溶融・混練してグラフト共重合体を得る方法である。なぜなら、グラフト効率が高く、熱による二次的凝集が起こらないため、性能の発現がより効果的であり、また製造方法が簡便であるためである。

【0024】以下、その方法を具体的に詳述する。まず、メタロセン系触媒によって合成されたオレフィン系重合体100重量部を水に懸濁させる。そこへ極性ビニル系単量体を含む1種以上のビニル系単量体(以下、ビニル系単量体と略記)1~400重量部に、下記式

(1)

【0025】

【化1】



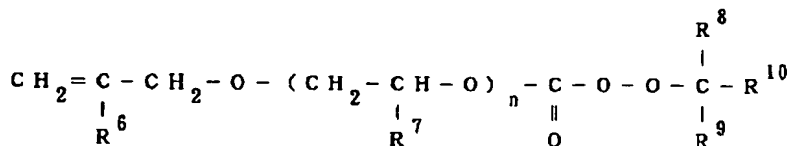
... (1)

【0026】(式中、R<sup>1</sup>は水素原子または炭素数1~2のアルキル基、R<sup>2</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基、R<sup>5</sup>は炭素数1~12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基または炭素数3~12のシクロアルキル※

※基を示す。mは1または2である。) または下記式(2)

【0027】

【化2】



... (2)

【0028】(式中、R<sup>6</sup>は水素原子または炭素数1~4のアルキル基、R<sup>7</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>8</sup>お

よびR<sup>9</sup>はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基、R<sup>10</sup>は炭素数1~12のアルキル基、フェニル基、アルキル置

換フェニル基または炭素数 3～12 のシクロアルキル基を示す。n は 0、1 または 2 である。)

【0029】で表される過酸化物結合含有単量体の 1 種または 2 種以上の混合物を前記ビニル系単量体 100 重量部に対して 0.1～20 重量部と、10 時間の半減期を得るための分解温度が 40～90℃であるラジカル重合開始剤をビニル系単量体と過酸化物結合含有単量体との合計 100 重量部に対して 0.01～5 重量部とを溶解せしめた混合溶液を加える。次に、ラジカル重合開始剤の分解が実質的に起こらない条件で加熱し、ビニル系単量体、過酸化物結合含有単量体およびラジカル重合開始剤をオレフィン系(共)重合体に含浸せしめ、その含浸率が初めの 50 重量%以上に達したとき、この水性懸濁液の温度を上昇せしめ、ビニル系単量体、および過酸化物結合含有単量体をオレフィン系重合体中で共重合せしめて、前駆体を得る。

【0030】前駆体を過酸化物結合含有単量体に由来する過酸化物結合が分解する温度で溶解させた状態で混練することにより、本発明のグラフト共重合体を得ることができる。このとき前駆体中に、オレフィン系重合体またはビニル系(共)重合体を混合し、溶解・混練しても熱可塑性樹脂を得ることができる。

【0031】前記溶解・混練する温度は 150～350℃である。上記温度が 150℃未満の場合、溶解が不完全であったり、また溶解粘度が高くて混合が不十分となり、成形物に相分離や層状剥離が現れるため好ましくない。また 350℃を超えると、混合される樹脂の分解もしくはゲル化が起こり易くなり好ましくない。

【0032】溶解・混合する方法としては、バンパリーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロール等の通常用いられる混練機により行うことができる。本発明では、更に本発明の要旨を逸脱しない範囲において、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機難燃剤、ハロゲン系、リン系等の有機難燃剤、金属粉、酸化防止剤、紫外線防止剤、滑剤、分散剤、カップリング剤、発泡剤、架橋剤、着色剤、カーボンブラック等の添加剤、他のポリオレフィン系樹脂、芳香族ポリエステル、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリオキシメチレン、ポリフェニレンスルファイド等のエンジニアリングプラスチック、ポリスチレン、ABS、ポリ塩化ビニル等のビニル系樹脂などを添加しても差し支えない。

【0033】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂、又はその成形体は、官能基を有するので、金属または極性樹脂との相溶性、接着性に優れている。したがって例えばラミネートフィルムなど積層体の用途に好適である。また、フィルム加工性が優れることから機械的物性も維持されている。

【0034】

【実施例】以下に実施例及び比較例をあげて本発明をさらに詳しく説明する。なお、表中の略記号は次の通りである。

mPE：メタロセン触媒で合成したポリエチレン

mPP：メタロセン触媒で合成したポリプロピレン

LDPE：低密度ポリエチレン

MAA：メタクリル酸

GMA：メタクリル酸グリシジル

HPMA：メタクリル酸ヒドロキシプロピル

10 DMA：ジメチルアクリルアミド

St：スチレン

AA：アクリル酸

【0035】実施例 1

容積 5 リットルのステンレス製オートクレーブに、純水 2500 g を入れ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール 2.5 g を溶解させた。この中にメタロセン触媒で合成したポリエチレン(数平均分子量：50,000、高温ゲルパーミュエーションクロマトグラフにより測定) 800 g、スチレン 95 g 及びアクリル酸 95 g を入れ、攪はん分散した。次いでオートクレーブを 85～90℃に昇温し、2 時間攪はんすることによりビニル系単量体をポリエチレン中に含浸させた。次にオートクレーブの温度を 80℃に下げ、重合開始剤としてのベンゾイルペルオキシド 1.5 g、過酸化物結合含有単量体として t-ブチルペルオキシメタクリロイルオキシエチルカーボネート 4 g、スチレン 5 g、アクリル酸 5 g からなる混合溶液を前記オートクレーブ中に投入・攪はんした。

【0036】オートクレーブの温度を 80℃に保ち、その温度で 4 時間維持して重合を完結させ、水洗及び乾燥して前駆体を得た。この前駆体中のスチレン・アクリル酸共重合体をトルエンで抽出し、ゲルパーミュエーションクロマトグラフにより数平均分子量を測定したところ、11 万であった。

【0037】次いで、この前駆体をラボプラストミル一軸押出機(株)東洋精機製作所製)で 200℃にて押し出し、グラフト化反応させることによりグラフト共重合体である熱可塑性樹脂を得た。これを熱分解ガスクロマトグラフィーによって分析したところ、ポリエチレン：スチレン：アクリル酸の重量割合は 80：10：10 であった。なお、このとき、スチレン・アクリル酸共重合体セグメントのグラフト効率は 50 重量%であった。

【0038】この熱可塑性樹脂を走査型電子顕微鏡「J EOL JSM T300」(日本電子(株)製)により観察したところ、粒子径 0.3～0.4 μm の真球状樹脂が均一に分散した多層構造型の熱可塑性樹脂であった。

【0039】(フィルム成形加工性) 熱可塑性樹脂を、  
50 先端に T ダイを取り付けたラボプラストミル一軸押出機

で200℃にて押し出し、厚さ100 $\mu$ mのフィルムを作成した。この時フィルムの成形加工性を観察した。

尚、判定は以下の基準で行った。

○：スムーズにフィルム作成が可能である。

△：フィルム厚にややバラツキがある。

×：フィルム厚の制御が不能またはフィルム作成が不能である。

【0040】（接着強度）プレス板上に、まず厚さ100 $\mu$ mのアルミ板を置き、その上に厚さ100 $\mu$ mの熱可塑性樹脂のフィルムを置き、さらにその上に厚さ100 $\mu$ mのアルミ板を重ねた。

【0041】プレス板で挟んだまま210℃のホットプレスの中にいれ、約3分子熱を行った後、100Kg/cm<sup>2</sup>に昇圧し、2分間加圧加熱した。脱圧後、プレス板をプレス機から取りだし、5℃に保たれた冷却プレス\*

\*に移し、100Kg/cm<sup>2</sup>で5分間加圧冷却を行った後、脱圧し、試料を取り出した。上記操作で得られたアルミ積層板を25mm幅の短冊に切り取り、300mm/分の速度でT剥離試験を行い接着強度を測定したところ、25Kg f/25mmであった。

・【0042】実施例2～10

オレフィン系重合体セグメントとなるオレフィン系重合体及びビニル系単量体の種類を表1～4に示したように変えた以外は実施例1に準じてグラフト共重合体である熱可塑性樹脂を得た。また、実施例1と同様の方法でグラフト効率、粒子径の範囲、接着強度及びフィルム成形加工性を測定し、その結果を表1～4に示した。

【0043】

【表1】

表1

実施例		1	2	3
オレフィン系 重合体 セグメント	モノマー の種類	m P E	m P P	m P E
	割合(wt%)	80	80	30
	数平均分子量	50,000	70,000	70,000
ビニル系(共) 重合体 セグメント	原料モノマーの 種類・割合	St:AA (10:10)	St:MAA (10:10)	St:MAA (35:35)
	割合(wt%)	20	20	70
	数平均分子量	110,000	90,000	90,000
グラフト効率(wt%)		50	49	45
粒子径の範囲( $\mu$ m)		0.3~0.4	0.3~0.4	0.4~0.5
接着強度(Kgf/25mm)		25	23	30
フィルム成形加工性		○	○	△

【0044】

【表2】

表 2

実施例		4	5
オレフィン系 重合体 セグメント	モノマー の種類	m P E	m P E
	割合(wt%)	99	80
	数平均分子量	50,000	50,000
ビニル系(共) 重合体 セグメント	原料モノマーの 種類・割合	St:MAA (0.5:0.5)	St:MAA (20:20)
	割合(wt%)	1	40
	数平均分子量	90,000	90,000
グラフト効率(wt%)		100	55
粒子径の範囲( $\mu$ m)		0.3~0.4	0.3~0.4
接着強度(Kgf/25mm)		15	23
フィルムの成形加工性		○	○

【0045】

【表3】



表 3

実施例		6	7	8
メタクリル系 重合体 セグメント	モノマー の種類	m P E	m P P	m P P
	割合(wt%)	95	70	70
	数平均分子量	100,000	100,000	70,000
ビニル系(共) 重合体 セグメント	原料モノマーの 種類・割合	St:MMA (2.5:2.5)	MMA:AA (20:10)	St:GMA (20:10)
	割合(wt%)	5	30	30
	数平均分子量	90,000	300,000	110,000
グラフト効率(wt%)		95	55	55
粒子径の範囲( $\mu$ m)		0.3~0.4	0.3~0.4	0.3~0.4
接着強度(Kgf/25mm)		20	30	35
フィルムの成形加工性		○	○	○

【0046】

【表4】

表 4

実施例		9	10
ポリプロピレン系 重合体 セグメント	モノマーの 種類	m P P	m P E
	割合(wt%)	70	70
	数平均分子量	50,000	50,000
スチレン系(共) 重合体 セグメント	原料モノマーの 種類・割合	St:HPMA (20:10)	St:DMA (20:10)
	割合(wt%)	30	30
	数平均分子量	110,000	110,000
グラフト効率(wt%)		55	55
粒子径の範囲( $\mu$ m)		0.3~0.4	0.3~0.4
接着強度(Kgf/25mm)		25	25
フィルムの成形加工性		○	○

## 【0047】比較例1

実施例1のメタロセン触媒で合成したポリエチレンをチタン系触媒で合成された低密度ポリエチレン(数平均分子量:50,000、LDPEと略記)に変更した以外は実施例1の方法に準じて熱可塑性樹脂を得た。また、

実施例1と同様の方法でグラフト効率、粒子径の範囲、接着強度及びフィルム成形加工性を測定し、その結果を表5に示した。

【0048】

【表5】

表 5

比較例		1	2	3
ポリビニル系 重合体 成分	モノマー の種類	L D P E	m P E	m P E
	割合 (wt%)	8 0	8 0	8 0
	数平均分子量	50.000	50.000	50.000
ビニル系 (共) 重合体 成分	原料モノマーの 種類・割合	St:AA (10:10)	St (20)	St:AA (10:10)
	割合 (wt%)	2 0	2 0	7 0
	数平均分子量	110.000	80.000	110.000
グラフト効率 (wt%)		51	55	0
粒子径の範囲 ( $\mu\text{m}$ )		0.3~0.4	0.3~0.4	20~100
接着強度 (Kgf/25mm)		10	3	10
フィルムの成形加工性		○	○	×

## 【0049】比較例2

極性ビニル系単量体であるアクリル酸を用いないこと以外は、実施例1の方法に準じて熱可塑性樹脂を得た。また、実施例1と同様の方法でグラフト効率、粒子径の範囲、接着強度及びフィルム成形加工性を測定し、その結果を表5に示した。

## 【0050】比較例3

(スチレン・アクリル酸ランダム共重合体の製造) 容積5リットルのステンレス製オートクレーブに、純水2500gを入れ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール2.5gを溶解させた。この中に、スチレン500g、アクリル酸500g及びベンゾイルペルオキシド7.5gの混合溶液を入れ、温度を80℃に上げ、その温度で4時間維持して重合を完結させ、水洗及び乾燥してスチレン・アクリル酸ランダム共重合体を得た。このランダム共重合体をGPCにより数平均分子量を測定したところ、11万であった。また組成を熱分解ガスクロマトグラフィーで分析したところ、スチレン：アクリル酸の重量割合は1：1であった。

【0051】(ブレンドポリマーの製造) 次いで、メタロセン触媒で合成したポリエチレン800gとスチレン・アクリル酸ランダム共重合体200gをドライブレンドし二軸押出機(株)池貝鉄工所製)で200℃にて熔融混練し、メタロセン触媒で合成したポリエチレン：スチレン：アクリル酸の重量割合が80：10：10のブレンドポリマーを得た。このブレンドポリマーを走査型電子顕微鏡「J E O L J S M T 3 0 0」(日本電子(株)製)により観察したところ、粒子径は20~100 $\mu\text{m}$ であった。また、このブレンドポリマーを実施例1と同様の方法でグラフト効率、接着強度及びフィルム成形加工性を測定し、その結果を表5に示した。

## 【0052】比較例4

(酸変性ポリエチレンの製造) 容積20リットルのステンレス製オートクレーブに、実施例1で用いたメタロセン触媒で合成したポリエチレン900g、トルエン600gを入れ160℃で溶解した。ここにアクリル酸のトルエン溶液(アクリル酸：100g、トルエン：1000g)、ジクミルペルオキシドのトルエン溶液(ジク

ミルベロキシド：1g、トルエン：100g）を4時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間反応させた後、室温まで冷却し、ポリマーを析出させ濾過してポリマーを回収した。このポリマーを実施例1と同じ方法でフィルム化しようとしたが未反応のアクリル酸が発泡し成形が困難であった。

【0053】実施例1と比較例1とを比較すると接着強度に差があり、本発明の熱可塑性樹脂は接着性に優れていることは明らかである。また、実施例1～10と比較例2とを比較すると接着強度に差があり、極性ビニル系\*10

\*単量体であるアクリル酸を用いない熱可塑性樹脂は接着性において著しく劣っている。また、比較例3から、本発明の特定構造を有する共重合体の代わりにスチレン・アクリル酸ランダム共重合体を用いた場合は、グラフト効率、粒子径の範囲、接着強度及びフィルム成形加工性のいずれにおいても著しく劣っていることは明らかである。また比較例4から、通常のラジカル重合開始剤を用いてグラフト化したポリマーは、成形性が悪いことが明らかである。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AB10B AK03A AK04A AK04J  
AK12A AK12J AK25A AK25J  
AL04A AR00B BA02 BA03  
BA06 JA07A JG10B JK11  
4J002 BB03W BB05W BB12W BB14W  
BB15W BG04X GF00  
4J026 AA11 AA12 AA13 AC33 BA05  
BA06 BA08 BA18 BA19 BA20  
BA25 BA26 BA27 BA28 BA29  
BA30 BA32 BA34 BA35 BB02  
BB08 CA10 DB07 DB13 DB32  
EA05 GA01 HA06 HA11 HA35  
HA38 HE04